

DYE CARRIER MEDIUM

Publication number: JP1097678

Publication date: 1989-04-17

Inventor: SUMITA KATSUTOSHI; HASEGAWA TAKAFUMI

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- International: *B41M5/00; B41M5/50; B41M5/52; C01F7/02; D21H19/38; B41M5/00; B41M5/50; C01F7/00; D21H19/00; (IPC1-7): B41M5/00; D21H1/22*

- European:

Application number: JP19880141789 19880610

Priority number(s): JP19880141789 19880610; JP19870167808 19870707

Report a data error here

Abstract of JP1097678

PURPOSE: To realize clear, high-density image with quick ink absorption by providing an ink-absorbing material which has a surface coated with a substance having a given ink adsorption power.

CONSTITUTION: A substance with an adsorption power of 20-100mg/g is applied to the surface of an ink-absorbing sheet. Preferably, such a substance is an aluminum oxide or its hydrate in which the total volume of pores having 30-100Angstrom radii is 0.2-1.5cc/g. To apply such a substance to a substrate, it is preferable to first prepare pseudo-boehmite, which is then allowed to gel on the substrate. The ink-absorbing sheet is usually of a porous substance, in which the average particle diameter is 2-50μm, the average pore diameter is 80-500Angstrom, and the pore volume is 0.8-2.5cc/g.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-22608

(24) (44) 公告日 平成8年(1996)3月6日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		B		

請求項の数7 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-141789	(71) 出願人	999999999 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	昭和63年(1988)6月10日	(72) 発明者	藤田 勝俊 神奈川県横浜市磯子区氷取沢181-12
(65) 公開番号	特開平1-97678	(72) 発明者	長谷川 隆文 神奈川県横浜市港南区港南2-24-31
(43) 公開日	平成1年(1989)4月17日	(74) 代理人	弁理士 内田 明 (外3名)
(31) 優先権主張番号	特願昭62-167808	審判の合議体	
(32) 優先日	昭62(1987)7月7日	審判長	松本 悟
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	審判官	高橋 武彦
審判番号	平5-8393	審判官	中田 とし子
		(56) 参考文献	特開 昭55-144172 (J P, A) 特開 昭56-148584 (J P, A) 特開 昭56-148585 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 記録シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、多孔性シリカ粒子を含有する多孔層を有し、その上層に、多孔性シリカ粒子とアルミナまたはアルミナ水和物との混合物を含有する多孔質層を有する記録シート。

【請求項2】 アルミナまたはアルミナ水和物は、アルミナゾルを乾燥して得られるゲルである請求項1の記録シート。

【請求項3】 アルミナまたはアルミナ水和物は、色素吸着能が20~100mg/gである請求項1または請求項2の記録シート。

【請求項4】 アルミナまたはアルミナ水和物は、擬ペーナイトである請求項1の記録シート。

【請求項5】 基材が紙である請求項1~4のいずれか1の記録シート。

【請求項6】 多孔性シリカ粒子が、平均粒子直径2~50 μ m、平均細孔直径80~500Å、細孔容積0.8~2.5cc/gである請求項1~5のいずれか1の記録シート。

【請求項7】 インクジェットプリンター用である請求項1~6のいずれか1の記録シート。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は色素の担持媒体、特に鮮明な色彩を現出し得るインクジェットプリンター用記録用紙の記録媒体に係るものである。

【従来の技術】

インクジェット記録方式はフルカラー化や高速化が容易なことからコンピューター、ビデオ等のハードコピー、カラー複写機等の分野で急速に普及しつつある。

これらの分野で必要とされる要件としては、①解像度

が高いこと②色再現性がよいこと（色階調が十分確保されること）③高速印字が可能なこと④保存性がよいこと等が挙げられる。

これらを達成する為にハード（プリンター）、ソフト（被記録材）の両面から改良が加えられてきたが、被記録材の性能がプリンターのそれに遅れをとっている。被記録材が満たすべき要件としては、①個々のインクドットの色濃度が高いこと②インクを速やかに吸収すること③インクドットが適度に拡がること④実用上十分な強度を有すること等が挙げられる。

従来、このような被記録材としては紙の表面に多孔質のシリカ粒子をポリビニルアルコール等のバインダーと共に塗布し、これにインクを吸収せしめて発色させるようになされている。

【発明の解決しようとする課題】

しかしながら、このような被記録材にあつては、インクの吸収が速やかなもの程インクが表面から深部へ滲透して色濃度が低くなり、更にインクドットが小さくなる為印刷物全体の色濃度が低くなる欠点を有していた。又、かかる欠点を改善せんが為にインクの吸収帯を多層構造にする試みもなされているが、その効果は未だ不十分である。

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記欠点を排除し、被記録材が要する前記4つの点を満足し、特にインクの吸収速度が早く、色濃度が十分であり、鮮明な画像を得る手段を見出すことを目的として種々研究、検討した結果、多孔性シリカからなるインクの吸収体と共に特定の物質を併用することにより前記目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、基材上に、多孔性シリカ粒子を含有する多孔質層を有し、その上層に、多孔性シリカ粒子とアルミナまたはアルミナ水和物との混合物を含有する多孔質層を有する記録シートを提供するものである。

本発明においてアルミナまたはアルミナ水和物は、色素吸着能が20～100mg/gであることが好ましい。色素吸着能が前記範囲に満たない場合には十分な発色と解像度を得られないおそれがあるので好ましくない。逆に、前記範囲を超える場合には最早やそれ以上の効果を期待し得ず、単にコスト高となるので好ましくない。

本発明における色素吸着能とは次のように定義される。常温下100ccの水中に、平均粒子直径15 μ mの被測定物質を投入し、攪拌下にこれに色素（Food Black2）を2重量%含む水溶液を1cc/分の割合で滴下する。最初は粉体に色素が吸着されるので液体部分は着色しないが、滴下された色素の量が粉体の色素吸着量を超えると、液が着色する。液が着色し始める時までに滴下された色素量をもって、その粉体中に吸着された色素量として、色素吸着能（mg/g）とする。

本発明において用いられる前記物性を有する具体的且つ好ましい物質としては、半径30～100Åを有する細孔

容積の和が0.2～1.5cc/gを有するアルミニウムの酸化物やその含水物が挙げられる。前記物性の測定手段としては、アルミナゾルの乾燥固形分が有する細孔の分布を窒素吸着法（定流量法）を用い、オミクロンテクノロジー社製オムニソープ100によって実測した。そして、更に好ましくは半径30～100Åを有する細孔容積の和が、0.2～1.5cc/gを有するアルミニウムの酸化物やその含水物である。これらは結晶質、非晶質何れでもよく、その形態としては不定形粒子、球状粒子等適宜な形態を用いることができる。特にアルミナゾルを用い、これを乾燥することによって得られるゲル状物は本発明に用いる物質として好適である。

このような具体例として凝ベーマイトが挙げられ、これは本発明に用いられる物質として最適である。更に具体的には後述する実施例に示した如き、触媒化成工業（株）から市販されている商品名AS-3、凝ベーマイトに代表される様な、 Al_2O_3 固型分に換算して7重量%を含有するアルミナゾルを純水により100倍に稀釈し、これを親水化したコロジオン膜上に滴下して乾燥せしめた場合、一定方向に配向した毛状束のアルミナ水和物の集合体を形成する様なアルミナゾルが最適である。この様なアルミナゾルを基板上に設ける場合、凝ベーマイトのゾルを調製し、かかるゾルを基板上でゲル化せしめるのが最も好ましい態様である。

一方シリカは、多孔性を有する粒子状のシリカゲル等を用いるのが好ましい。多孔性シリカ粒子としては、平均粒子直径が2～50 μ m、平均細孔直径80～500Å、細孔容積0.8～2.5cc/g程度のものが好ましい。多孔性シリカ粒子は、20重量%以下のポリア、マグネシア、ジルコニア、チタニア等を含有するものであつてもよい。

本発明において、基材上にはまず、多孔性シリカ粒子だけの層（下層）を設け、該層の上に、多孔性シリカ粒子とアルミナまたはアルミナ水和物との混合物の層（上層）が設けられる。この構成のため、特に色濃度を向上させることができ、鮮明な画像を得ることができる。

多孔性シリカ粒子は、下層および上層に使用されるが、上層に用いられる多孔性シリカ粒子は、下層を形成する多孔性シリカ粒子よりも小さい粒径であることが好ましい。上層の多孔性シリカ粒子の有する平均粒子直径（A）と下層を形成する多孔性シリカ粒子の平均粒子直径（B）との比A/Bは、0.05～0.6であることが好ましい。

又、上層を形成する多孔性シリカ粒子の平均粒子直径が1～20 μ m、下層を形成するそれが2～50 μ mを採用するのが好ましい。

本発明において、下層および上層を形成する方法は、それぞれ層を形成する多孔性シリカ粒子、あるいは多孔性シリカ粒子およびアルミナまたはアルミナ水和物の混合物に適宜バインダーを加え、これを塗布する方法が採用される。基材としては、紙またはプラスチックシート

等を使用することができる。

かかるバインダーとしては主としてポリビニルアルコールが用いられるが、この他カチオン変成、アニオン変成、シラノール変成等の各種変成ポリビニルアルコール、デンプン誘導体及びその変成体、セルロース誘導体、スチレン-マレイン酸共重合体等を適宜単独或は併用することができる。

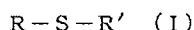
又、これら物質をバインダーと共に基材上に設ける手段としては、例えばエアナイフ、ブレード、バー、ロッド、ロール、グラビア、サイズプレス等各種の方法を採用し得る。

本発明において、アルミナまたはアルミナ水和物の使用量は、多孔性シリカ粒子の使用量（上下層の合計量）に対して、5～50重量%程度を採用するのが適当である。使用量が前記範囲に満たない場合には、本発明の目的を十分達成し得ず、逆に前記範囲を超える場合にはインクの吸収速度が遅くなり、紙等の基材が吸湿して変形する恐れがあるので何れも好ましくない。本発明に用いられるインクとしては、例えば直接染料、酸性染料、食品用色素等が好適に用いられる。

アゾ基を有する黒色染料を含むインクを用いて印刷を行なうと、短期間のうちに黒色が茶色に変色する現象が生じる。

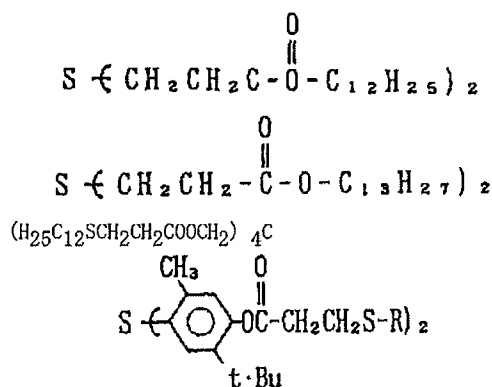
この場合には、特定のチオエーテル系の酸化防止剤を予め記録媒体中に存在せしめておくことにより変色が防止できる。

この様なチオエーテル系の酸化防止剤としては、下記一般式（I）によって示されるチオエーテル構造を分子中に1個以上有する処のチオエーテル系化合物が用いられる。



（但しR、R' はS原子の隣接原子がアルキル基又はフェニル基である原子団）

この様な化合物の具体例としては次の様な化合物が挙げられる。



R:n=12～14のアルキル

この様な酸化防止剤は、特にC. I. Food Black2と呼ばれるアゾ系黒色インクに対する茶変色を効果的に防止し

得る。酸化防止剤の使用量は、上層の多孔質層および下層の多孔質層の合計量に対し、5～50重量%、好ましくは15～30重量%が採用される。

[実施例]

以下の実施例及び比較例の諸物性は次のように測定した。

色濃度：キャノン社 カラービデオプリンターRP601を用い、イエロー、マゼンタ、シアンのパタ印字を行ない、サクラPDA-45反射濃度計を用いて測定した。

10 解像度：シャープ社 カラーイメージプリンターIO-720を用い、1色打ちから4色打ち迄のパターンを印字し、その中の白ぬき部分の抜け具合に応じ、0～8（0.5間隔）の17段階評価で見た。

吸インク速度：IO-720を用いて4色打ちを行ない、印字後表面から光沢が消えるまでの時間を測定した。

コート層強度：JIS K5400による鉛筆硬度に準ずる。但し、荷重は1kgを300gに変更した。

耐水性：水道流水に10分間さらした後の画像のにじみの有無による。

20 比較例 1

平均粒子直径15μ、平均細孔直径150Å、細孔容積1.6 cc/gを有する球状シリカ粒子1部及び色素吸着能80mg/gを有し、固型分濃度7重量%のアルミナゾル（触媒化成社製AS-3、擬ペーマイト）25部及びポリビニルアルコール（クラレ社製PVA117）10%水溶液10部の混合物が調製された。調製された混合物は、上質紙上にバーコーターによって25g/m²の割合で塗布された。そして125℃、1分間乾燥された。これを用いた印刷特性は表1の通りであった。

30 実施例 1

平均粒子直径22μ、平均細孔直径150Å、細孔容積1.6 cc/gを有する球状シリカ粒子、バインダーとしてポリビニルアルコールを前記シリカ100重量部に対し、40重量部とを混合し、バーコーターにより上質紙上に25g/m²の割合で塗布してベース紙とした。

次に色素吸着能80mg/gを有する固型分濃度7重量%のアルミナゾル（触媒化成社製AS-3、擬ペーマイト）25部及び上記物性を有する平均粒子径6μの球状シリカ1部及びポリビニルアルコール（クラレ社製PVA 117）10%水溶液10部の混合物を前記ベース紙のシリカ粒子塗布面上にバーコーターにより8g/m²の割合で塗布した。

そして125℃で1分間風乾燥せしめた。これを用いた印刷特性は表1の如くであった。

比較例 2

実施例1における上下2層コートにおいて、上層に含まれたアルミナゾルが除かれた以外は実施例1と同様にして記録シートを得た。これを用いた印刷特性は表1の通りであった。

比較例 3

50 実施例1におけるベース紙（下層のみを有するもの）

を用いた印刷特性は表 1 の通りであった。

表 1

	色濃度	解像度	吸インク速度	コート層強度	耐水性
実施例 1	2.97	6.5	測定限界以下	3H	◎
比較例 1	2.80	7.0	測定限界以下	3H	◎

	色濃度	解像度	吸インク速度	コート層強度	耐水性
比較例 2	2.90	6.5	0.3秒	2H	○
比較例 3	2.60	4.0	0.5秒	2B	×